

⑨ 日本国特許庁 (JP) ⑩ 特許出願公開  
 ⑪ 公開特許公報 (A) 昭63-195188

⑤Int.Cl.  
 C 30 B 15/12  
 27/02  
 29/40

識別記号  
 廣内整理番号  
 8518-4G  
 8518-4G  
 8518-4G

⑥公開 昭和63年(1988)8月12日  
 審査請求 未請求 発明の数 2 (全4頁)

⑦発明の名称 化合物半導体単結晶の製造方法および製造装置

⑧特 願 昭62-26777

⑨出 願 昭62(1987)2月6日

⑩発明者 川瀬 智博 大阪府大阪市此花区島屋1丁目1番3号 住友電気工業株式会社大阪製作所内  
 ⑪発明者 多田 紘二 大阪府大阪市此花区島屋1丁目1番3号 住友電気工業株式会社大阪製作所内  
 ⑫発明者 龍見 雅見 大阪府大阪市此花区島屋1丁目1番3号 住友電気工業株式会社大阪製作所内  
 ⑬出願人 住友電気工業株式会社 大阪府大阪市東区北浜5丁目15番地  
 ⑭代理人 井理士 青木 秀實

InAs 3-5  
 InAs  
 穴2 (100)

明細書

1. 発明の名称

化合物半導体単結晶の製造方法および製造装置

2. 特許請求の範囲

(1) チョクラルスキー法による化合物半導体単結晶の製造方法において、外るつぼに原料を入れ、加熱し、原料融液を作成した後、るつぼ底部付近に流通孔を設けた内るつぼを前記原料融液の入った外るつぼに押し込んで流通孔より原料融液を浸入させ、内るつぼに浸入した原料融液より単結晶を育成することを特徴とする化合物半導体単結晶の製造方法。

(2) チョクラルスキー法が液体封止チョクラルスキー法であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の化合物半導体単結晶の製造方法。

(3) 原料融液が化合物半導体の単体原料より直接合成法で作成されることを特徴とする特許請求の範囲第1項もしくは第2項記載の化合物半導体単結晶の製造方法。

(4) 化合物半導体が、Ⅲ族元素がInであるⅢ-V

族化合物半導体であることを特徴とする特許請求の範囲第1項、第2項、もしくは第3項記載の化合物半導体単結晶の製造方法。

(5) 炉体内側にヒーターを配置し、該ヒーター内側に回転でき、上下に昇降できる下軸によって外るつぼを配置し、前記外るつぼと同軸線上に回転でき、上下に昇降できる上軸とるつぼ底付近に流通孔を設けた内るつぼを配置し、前記外るつぼと内るつぼの軸線方向の相対的移動によって、内るつぼを外るつぼに嵌め込むようにしたことを特徴とする化合物半導体単結晶の製造装置。

3. 発明の詳細な説明

【産業上の利用分野】

本発明は、GaAs, InP, InAsなど化合物半導体単結晶の製造方法およびその製造装置に関するものであり、浮遊物の少ない原料融液から高い歩留りで単結晶を育成することを可能とする化合物半導体単結晶の製造方法および製造装置を提供するものである。

【従来技術】

GaAs, GaP, InP, InAs, CdTeなどの化学物半導体単結晶をチ・クラルスキー法(CZ法)によって育成する場合、通常水平ブリッジマン法(HB法)等他の方法により合成したこれら化合物半導体の多結晶原料を溶融するか、あるいは、Ga, In, As, P等、これら化合物半導体の単体原料から直接合成することにより、原料融液を作成する。単結晶の育成はこのようにして作られた原料融液に直接種結晶を浸し、引き上げることによって行われる。るつばは、通常一重構造のものが用いられる。

第4図は従来の製造装置の説明図である。炉体1には、上軸2及び下軸3が回転、界離自在に設けられており、下軸3の上端にはサセプター5によりるつば6が取り付けられている。るつば6には、化合物半導体の多結晶原料、または、単結晶構成元素の単体原料が入れられる。多結晶の場合には、そのまま溶融し、また単体原料を用いた場合には、直接合成反応を行ったのち溶融し、原料融液7が作成される。原料融液7は、成分元素の

揮散を防ぐために、チ・クラルスキー法の一つである液体封止チ・クラルスキー法により、通常B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等の封止剤8によって覆われる。一方、上軸2の下端には種結晶9が取り付けられている。単結晶10の育成は、種結晶9を原料融液7に浸し、回転しながら引き上げることによって行なわれる。

【解決しようとする問題点】

以上説明したように、従来法においては、化合物半導体単結晶は原料融液を溶融したるつばから直接引き上げていた。しかし、特にInP, InAs等、Inの化合物から成る半導体において、あるいは構成元素の単体原料より直接合成法によって原料融液を作る場合においては、単結晶化率(単結晶になる割合)が極めて低く、生産性の点で大きな問題となっていた。単結晶化率が低いのは、双晶が発生しやすいためであるが、この双晶の発生は、原料融液表面に浮遊する異物との物理的接觸が原因であると考えられている。

【発明の目的、構成】

本発明の目的は上記の問題を解決することにあ

り、チ・クラルスキー法又は液体封止チ・クラルスキー法によって半導体化合物単結晶を製造する際、径の大きなるつば(外るつば)中に原料を入れ、加熱し、原料融液を作成した後、るつば底付近に流通孔を設けた径の小さなるつば(内るつば)を前記径の大きなるつばに挿し込み、流通孔より原料融液を投入せしめ、内るつばに投入した原料融液より化合物半導体単結晶を育成する方法およびその装置にある。

以下図面に示す実施例により本発明を説明する。

第1図①, ④, ⑤及び第2図①, ④, ⑤は本発明実施例の装置を示し、同時に本発明の実施手順を示し、第3図は第1図、第2図実施例の装置で用いられる内るつばの一例を示す。

なお第4図と同一部分は同一符号で示している。

第1図①, ④, ⑤は、内るつば12を炉体1に固定し、原料融液作成後、外るつば11を上界させ、原料融液7を内るつば12内に投入させる方法の例である。本例は液体封止チ・クラルスキー法によるもので、多結晶体、あるいは構成元素の単体原料

及び封止剤、例えばB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は、最初、外るつば11に充填する。

内るつば12は、一例として第3図に示すような形状のものである。図示のようにるつば12の下部は内つばみの傾斜面をもって底面につながり、傾斜面に複数の流通孔13を設けたものである。この内るつば12は、固定用ジグ14によって、外るつば11と同軸上の配置で炉体1に固定される。ヒーター4によって外るつば11を加熱し、多結晶原料を溶融する。また、単体原料を用いた場合には、直接合成反応を行ない、原料融液7を作成する。この状態を第1図①に示す。次に、原料融液7が固まらないように注意して、ゆっくりと外るつば11を上界させ、まず、内つるつば12内に封止剤8を投入させる。この状態を第2図④に示す。目的の量だけ封止剤を投入させたら、さらに外るつば11を上界させ、原料融液7を内るつば12内に投入させる。この時、内るつば12の流通孔13が、原料融液7のなるべく深い位置にくるように、外るつばの位置を調整する。

以上のようにして内るつぼ12内の原料融液7を導き、第1図(a)に示したように、内るつぼ12内に侵入の原料融液7より、単結晶の育成を行う。

又、第2図(b), (c), (d)は、内るつぼ12を副軸15に取り付け、原料融液7の作成後、内るつぼ12を下降させ、原料融液7を内るつぼ12内に侵入させる方法の例である。本例も液体封止チョクラルスキ一法によるもので、多結晶体、あるいは構成元素の単体原料及び封止剤8は、最初外るつぼ11に充填する。内るつぼ12は副軸15によって、外るつぼ11と同軸上に取り付けられる。

まず、ヒーター4によって加熱し、原料融液7を作成する。この状態を第2図(b)に示す。次に、内るつぼ12をゆっくり下降させ、内るつぼ内に封止剤を浸入させる。この状態を第2図(c)に示す。更に内るつぼ12を下降させ、内るつぼ12内に原料融液を導き、内るつぼ12内に侵入した原料融液7より単結晶の育成を行う。この状態を第2図(d)に示す。

#### 【作用】

的に移動して両者が碰り合うようにすればよい。

#### 【実施例】

InAs 単結晶の直接合成引き上げを第2図に示す本発明の手順によって実施した。

内るつぼには 10cm (4") の PBN つぼを、また外るつぼには 15cm (6") の PBN つぼを用いた。内るつぼには第3図に示したように、つぼ底付近に、原料融液を流入させるための流通孔を設けた。

原料の合成は、直接合成法によった。外るつぼに In: 1.2kg, As: 0.8kg, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 600gを入れ、アルゴンガス中で加熱し、直接合成を行い、InAs 融液を作成した(第2図(b))。次に、副軸に取り付けた内るつぼをゆっくり下降させ、内るつぼ内に B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を侵入させた(第2図(c))。内るつぼ内 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が充分な厚さになったら、原料融液表面の異物が内るつぼ内に侵入しないように注意して内るつぼをさらに押し下げ、内るつぼ内に原料融液を侵入させた。このようにして内るつぼ内に原料融液を導いた後、融液の温度を種付け温度に安定さ

従来法による引き上げでは、原料を溶融した同じつぼから単結晶を引き上げるため、原料に含まれていた、あるいは原料を融解するまでの過程で生成された多くの浮遊異物の影響を避けることができなかった。しかし、本発明の方法では、原料は外るつぼで融解され、単結晶は、内るつぼに流入した融液より育成される。初めから原料融液中に含まれていた、あるいは原料を融解するまでの過程で生成した多くの異物は、原料融解の際、外るつぼ内原料融液表面に浮遊するが、内るつぼ内には侵入せず、異物を含まない融液のみが、るつぼ底付近に設けられた流通孔より内るつぼ内に侵入する。そのため、内るつぼ内では、浮遊異物のない極めて清浄な表面をもつ原料融液を得ることができる。

一方装置としては、第1図図示のものは、下軸3によって外るつぼ11が軸線方向で上昇して内るつぼ12と底り込み、第2図図示のものは副軸15が軸線方向で下降して外るつぼと底り込むように構成されているが、いずれにしても軸線方向で相対

せ、内るつぼ内の融液に種結晶を浸し、引き上げ速度 7 mm/h で単結晶の引き上げを行った。以上のようにして、直径 69mm、重さ約 1.6kg の InAs 単結晶を得た。

これまで、InAs 単結晶の直接合成引き上げは極めて困難であり、<100> 方向に引き上げた単結晶の単結晶化率は 25% と低かったが、本発明を適用した結果、単結晶化率は 95% まで向上した。

#### 【発明の効果】

以上説明したように、本発明は、化合物半導体単結晶の育成において、最も基本かつ重要な単結晶率に関するものである。現在、特に InP, InAs など In 系 III-V 族化合物半導体単結晶の引き上げにおいては、双晶の発生が深刻な問題となっており、単結晶化率は一般に極めて低い。双晶発生の原因としては、すでに述べたように原料融液表面に浮遊する異物との物理的な接触が考えられ、このような異物を除らすため、数々の試みがなされている。

本発明は非常に簡単かつ確実にこれらの異物を

融液表面から離く方法を提供するものであり、実際にこの方法を適用することにより、完全に表面に異物のない融液が得られ、また、それに伴って単結晶化率は飛躍的に向上し、生産性の向上に、極めて大きな効果をもたらすものである。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図、第2図はそれぞれ本発明実施例の装置を断面図で示し、(a)、(b)、(c)は同時にそれぞれ本発明方法の手順を示す。

第3図は本発明方法に使用する内るつばの一例を示す。

第4図は従来の化合物半導体単結晶の引き上げ装置の断面図である。

1…炉体、2…上軸、3…下軸、4…ヒーター、5…サセプター、6…るつぼ、7…原料融液、8…封止剤、9…種結晶、10…単結晶、11…外つば、12…内るつぼ、13…流通孔、14…内るつぼ固定クリップ、15…副軸。

代理人弁理士齊木秀實

図一系

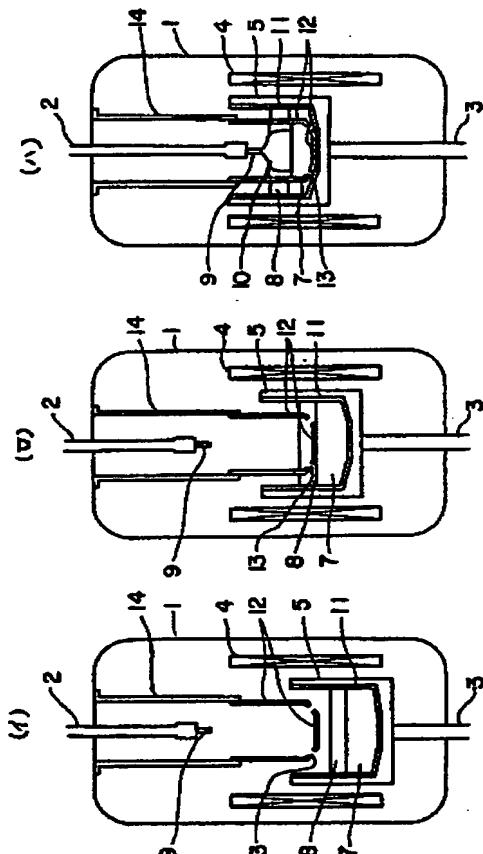


図2

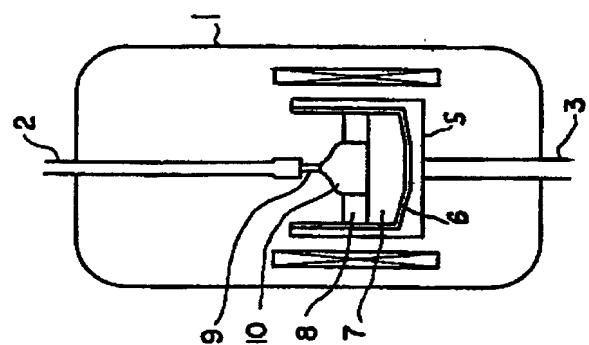
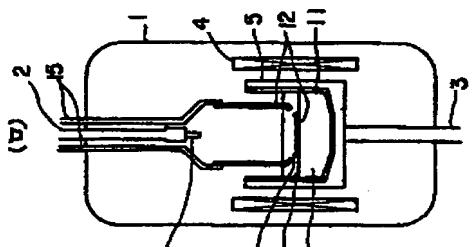
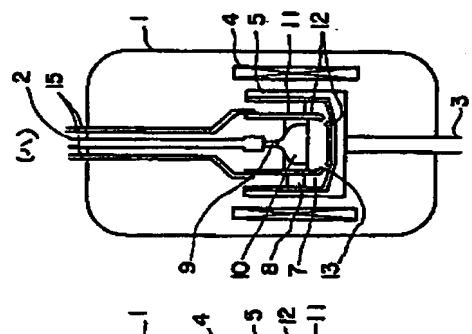


図3

